

(2) ist ein gelber Festkörper, der sich im Ölpumpenvakuum bei 80 bis 90°C sublimieren läßt. Zersetzungspunkt: 115 bis 120°C. Die Verbindung entsteht nicht aus (1) und SO_2Cl_2 . Mit Feuchtigkeit zersetzt sie sich unter Braunkärbung und SO_2 -Abgabe. Das Ergebnis der Elementaranalyse für sämtliche Elemente, Massen- und IR-Spektren sprechen für die angegebene Struktur.

Im Massenspektrum beobachtet man das Molekül-Ion bei $m/e=248$ mit einer relativen Intensität von nur 0.1%. Daneben bilden sich folgende charakteristische Ionen: $m/e=216 \text{ S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ (16%), 184 S_4N_4 (1%), 170 $\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_2$ (13%), 138 S_3N_3 (1%), 124 S_3N_2 (4%), 110 S_3N (1.5%), 92 S_2N_2 (8%), 78 S_2N (14%), 64 SO_2 (17%), 48 SO (16%), 46 NS (100%), 32 S (9%), 28 N₂ (17%).

Im IR-Spektrum findet man Absorptionen bei (cm^{-1}) 1420 st, 1400 st, 1328 sst, 1280 s, 1218 m, 1202 m, 1175 st, 1137 sst, 1115 sst, 1072 s, 1018 s, 980 s, 895 s, 850 s, 830 s, 715 st und 704 st. Die Banden bei 1420 und 1400 cm^{-1} werden den asymmetrischen S=O-Valenzschwingungen zugeordnet.

Arbeitsvorschrift:

In einen 500-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 0.1 mol (1) und 200 ml CCl_4 gegeben. Dazu läßt man 0.1 mol $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in 100 ml CCl_4 innerhalb von 3 Std. zutropfen. Anschließend kocht man 4 Std. unter Rückfluß, zieht die flüchtigen Produkte und das Lösungsmittel im Vakuum in eine Kondensationsfalle ab und sublimiert den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Zur vollständigen Reinigung mußte viermal sublimiert werden. Ausbeute: 2.5 g (5%).

Eingegangen am 18. Juli 1972 [Z 685]

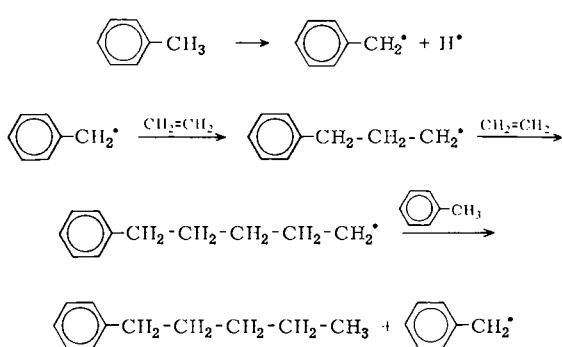
[1] H. W. Roesky, Angew. Chem. 83, 253 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 266 (1971).

[2] U. Wannagat u. H. Kuckertz, Angew. Chem. 74, 117 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 113 (1962). O. J. Scherer u. R. Wies. Z. Naturforsch. 25b, 1486 (1970).

Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Äthylen^[1]

Von Ernst Oltay, Johannes M. L. Penninger
und Hendrik Maatman^[*]

Mit metallischem Na oder K als Katalysator sowie mit oder ohne Promotor lassen sich die drei Wasserstoffatome in der Methylgruppe des Toluols stufenweise mit Äthylen alkylieren, wobei als höchste Alkylierungsstufe



[*] Prof. Dr. E. Oltay, Dr. ir. J. M. L. Penninger und H. Maatman
Technische Hochschule Twente
Lehrstuhl für Chemische Technologie
Enschede, Postbus 217 (Niederlande)

3-Äthyl-3-phenylpentan entsteht^[2-4]. In Gegenwart von Butyl-Li und einem Di-tert.-amin reagiert Toluol mit Äthylen zu einer geradkettigen homologen Serie^[5, 6].

Wir fanden, daß Toluol mit Äthylen ohne Katalysator schon bei ca. 400°C und 50 atm zu Alkylbenzolen mit gerader Alkylkette (z.B. n-Propylbenzol und n-Pentylbenzol) reagiert. Die Reaktion verläuft radikalisch.

Verbindungen, die Benzylradikale bilden, katalysieren die Reaktion. So werden der Toluol-Umsatz und die Selektivität der Seitenkettenalkylierung zu geradkettigen Alkylbenzolen durch Benzylchlorid und Benzylbromid günstig beeinflußt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Äthylen. Cr-Ni-Mo-Stahlautoklav (314 cm³), 20 g (217 mmol) Toluol, 7 g (250 mmol) Äthylen, 380°C, 55 atm, 2 Std.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ [Gew.-%]	Toluol- Umsatz [%]	n-Propyl- benzol	n-Pentyl- benzol	Ausbeute [mol.-%] geradkettige Alkyl- benzole insgesamt
—	10.6	32.7	12.4	45.1
0.1	13.3	42.1	25.1	67.2
0.5 [7]	19.3	56.7	25.5	82.2
1.0	24.0	60.9	14.5	75.4

Alle Verbindungen wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert und NMR-, IR- und massenspektroskopisch sowie durch ihre Retentionszeiten bei der Gaschromatographie identifiziert. Die neue Reaktion ist allgemein anwendbar.

Eingegangen am 17. Juli 1972 [Z 686]

[1] Seitenkettenalkylierung von Alkylbenzolen mit Olefinen, 1. Mitteilung.

[2] H. Pines, J. A. Vesely u. V. N. Ipatieff, J. Amer. Chem. Soc. 77, 554 (1955); H. Pines u. V. N. Ipatieff, US-Pat. 2721887 (1955).

[3] St. E. Voltz, J. Org. Chem. 22, 48 (1957).

[4] J. P. Napolitano u. R. D. Closson, US Pat. 3449455 (1969).

[5] G. G. Eberhardt, Belg. Pat. 633482 (1963).

[6] G. G. Eberhardt u. W. A. Butte, J. Org. Chem. 29, 2928 (1964).

[7] Mit der äquivalenten Menge Benzylchlorid erhielten wir praktisch die gleichen Resultate.

Mechanismus der Bischler-Napieralski-Reaktion^[1]

Von Gábor Fodor, Joseph Gal und Barry A. Phillips^[*]

Cyclische Benzamide vom Typ (1) zerfallen bei der Reaktion mit Phosphorpentabromid in α, ω -Dibromalkane und Benzonitril^[2]. Wir fanden, daß der erste Schritt dieser Reaktion in der Bildung des bromierten Iminiumtribromids (2a) besteht, das sich mit über 90% Ausbeute isolieren läßt^[3]. Die Reduktion dieser Verbindung mit einem Olefin (z.B. Cyclohexen) ergibt quantitativ das Monobromid (2b)^[4]. Bei mildem Erhitzen lagert sich (2b) in das *N*-(ω -Bromalkyl)imidoylbromid (3) um, das (mit $n=5$) auch aus *N*-(5-Bromamyl)benzamid und Carbonylbromid^[4] (oder Phosphorpentabromid), Reduktion von Br_3^- zu Br^- und mildes Erhitzen synthetisiert wurde.

[*] Prof. Dr. G. Fodor, Dr. J. Gal und B. A. Phillips, PRF Fellow
Department of Chemistry, West Virginia University
Morgantown, West Virginia 26506 (USA)